

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-052933
 (43)Date of publication of application : 25.02.1997

(51)Int.CI. C08G 18/48
 // (C08G 18/48
 C08G101:00)

(21)Application number : 07-225694	(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD
(22)Date of filing : 09.08.1995	(72)Inventor : ISHIDA TAKAHIRO KAKU MOTONAO AKIYAMA HAJIME

(54) PRODUCTION OF SOFT POLYURETHANE SLAB FOAM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject product having excellent foam stability even by decreasing the amount of a tin catalyst by using a polyether polyol having a peroxide value decreased below a specific level.

SOLUTION: The objective foam is produced by reacting (A) a polyether polyol having a peroxide value of ≤ 0.3 with (B) an organic polyisocyanate (preferably single 2,4- or 2,6-tolylene diisocyanate) in the presence of (C) a foaming agent (preferably water or water and methylene chloride), (D) a catalyst (preferably t-amines, etc.), (E) a foam stabilizer (e.g. a dimethylsiloxane-type foam stabilizer) and optionally (F) other additives. The component A is preferably e.g. a single addition product of propylene oxide to an alcohol having an average functional group number of 3 such as glycerol. Preferably, the hydroxyl value of the component A is 40-80 and the oxyethylene unit content is $\leq 10\text{wt.\%}$. The peroxide value can be lowered to ≤ 0.3 e.g. by lowering the vapor-phase oxygen concentration in the synthesis or purification treatment.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.06.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2818858

[Date of registration] 28.08.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right] 08.05.2000

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-52933

(13)公開日 平成9年(1997)2月25日

(51)Int.Cl.
C 08 G 18/48
(C 08 G 18/48
101:00)

識別記号 疾内整理番号
NEA

F 1
C 08 G 18/48

技術表示箇所
NEA

審査請求 有 請求項の数2 FD (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平7-225694

(22)出願日 平成7年(1995)8月9日

(71)出願人 000002268
三洋化成工業株式会社
京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(72)発明者 石田 崇裕
京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内
(72)発明者 賀久 基直
京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内
(72)発明者 秋山 一
京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】軟質ポリウレタンスラブフォームの製造方法

(57)【要約】

【課題】従来の方法に比べ、高価な錫触媒の少量の使用で、発泡安定性の良好なポリウレタンスラブフォームを製造する。

【解決手段】過酸化物量が0.3以下であるポリエーテルポリオールを使用する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエーテルポリオール(A)と有機ボリイソシアネート(B)とを、発泡剤(C)、触媒(D)、整泡剤(E)および必要によりその他の添加剤(F)の存在下で反応させて軟質ポリウレタンスラブフォームを製造する方法において、(A)として、過酸化物価が0.3以下であるポリエーテルポリオールを使用することを特徴とする軟質ポリウレタンスラブフォームの製造方法。

【請求項2】 (A)が、平均官能基数が3、水酸基価が30~110のポリエーテルポリオールである請求項1記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術】本発明は軟質ポリウレタンスラブフォームを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、軟質ポリウレタンスラブフォームの製造方法としてポリエーテルポリオールと有機ボリイソシアネートとを、発泡剤、触媒、整泡剤等の存在下で反応させて軟質ポリウレタンスラブフォームを製造することは公知である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来はポリウレタンスラブフォーム発泡時のセルを安定化させるために高価な錫触媒を一定量以上使用する必要があった。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決する方法について鏡意検討した結果、ポリエーテルポリオールの過酸化物価を一定値以下とすることにより錫触媒の使用量を少なくしても発泡安定性に優れたポリウレタンスラブフォームが得られることを見いだし、本発明に到達した。

【0005】すなわち本発明は、ポリエーテルポリオール(A)と有機ボリイソシアネート(B)とを、発泡剤(C)、触媒(D)、整泡剤(E)および必要によりその他添加剤(F)の存在下で反応させて軟質ポリウレタンスラブフォームを製造する方法において、(A)として、過酸化物価が0.3以下であるポリエーテルポリオールを使用することを特徴とする軟質ポリウレタンスラブフォームの製造方法である。

【0006】本発明で用いるポリエーテルポリオール(A)としては、ポリウレタンに通常用いられるものが使用できる。

【0007】該(A)として、アルコール類、アミン類、アンモニア等のアルキレンオキシド付加物が挙げられる。アルコール類としては、例えば、1価アルコール類(メタノール、エタノール、ブタノール等)；2価アルコール類(エチレングリコール、プロピレングリコ-

10

20

30

30

40

40

50

ル、1、6-ヘキサンジオール等)；3価アルコール類(グリセリン、トリメチロールプロパン等)；4価アルコール類(ベンタエリスリトール、メチルグルコシド等)；5価アルコール類(2、2、6、6、-テトラキス(ヒドキシルメチル)シクロヘキサノール等)；6価アルコール類(ソルビトール等)；8価アルコール類(ショ糖等)などが挙げられる。アミン類としては、1価アミン類(ジメチルアミン、ジエチルアミン等)；2価アミン類(メチルアミン、エチルアミン、アニリン等)；3価アミン類(モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、イソブロバノールアミン等)；4価アミン類(エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等)；5価アミン類(ジエチレントリアミン等)などが挙げられる。アルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド(以下EOと略記)、プロピレンオキシド(以下POと略記)、1,2-,1,4-もしくは2,3-ブチレンオキシドおよびこれらの2種以上の併用が挙げられる。これらのうち好ましいものは、POおよび/またはEOであり、併用の場合の付加形式はブロックまたはランダムのいずれでもよい。

【0008】該(A)として、好ましいものは平均官能基数3のアルコール類(グリセリン、トリメチロールプロパン等)のPO単独付加物およびPOとEOとのブロックまたはランダム共付加物であって、水酸基価が通常30~110、好ましくは40~80のものである。

【0009】該(A)の平均官能基数3未満もしくは水酸基価が30未満の場合はポリウレタンスラブフォーム発泡時にセルが不安定となりフォームの製造が困難となる。一方、平均官能基数が3を超えるもしくは水酸基価が110を超える場合はポリウレタンスラブフォーム発泡時にセルが独立気泡となりフォームが収縮し正常なフォームが得られないことがある。

【0010】該(A)のオキシエチレン単位の含有量は通常20重量%以下、好ましくは10重量%以下である。オキシエチレン単位の含有量が20重量%を超えると、ポリウレタンスラブフォーム発泡時にセルが独立気泡となり、フォームが収縮し正常なフォームが得られなくなることがある。

【0011】また、(A)の過酸化物価(以下、POVと略記)は通常0.3以下、好ましくは0.15以下である。POVが0.3を超えると、ポリウレタンスラブフォーム発泡時の増粘が遅くなるため錫触媒使用部数を増やすなければ良好なポリウレタンスラブフォームが得られない。その理由は、POVが高いと錫触媒中の活性の高い2価の錫が酸化されて活性の低い4価の錫となるためである。

【0012】ここに、過酸化物価(POV)は、例えば基準油脂分析試験法の2.4.12-71過酸化物価の測定法に準拠して測定される数値である。

【0013】POVを0.3以下とする方法としては、

3

例えばポリエーテルボリオール合成（アルキレンオキサイドの付加反応）時および精製処理時の気相酸素濃度を下げて、ポリエーテルボリオール中の過酸化物の生成を抑制する方法が例示できる。

【0014】本発明に用いられる有機ポリイソシアネート（B）としては、ポリウレタンに通常使用される公知のもの、例えば炭素数（NCO基中の炭素数を除く）6～20の芳香族ポリイソシアネート〔2,4-もしくは2,6-トリレンジイソシアネート（TDI）、粗製TDI、2,4'-もしくは4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、粗製MDI、ポリアリールポリイソシアネート（PAPI）等〕；炭素数2～18の脂肪族イソシアネート（ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等）；炭素数4～15の脂環式ポリイソシアネート（イソフォロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルジイソシアネート等）；これらのポリイソシアネートの変性物（ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ウレトジョン基、ピュウレット基、ウレトンイミン基、イソシアヌレート基、オキサゾリドン基含有変性物等）；およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。これらのうち好ましいものはTDI単独およびTDIと変性MDIおよび／または粗製MDIとの混合物であってTDI含量が80重量%以上のものであり、特に好ましいのはTDI単独である。

【0015】発泡剤（C）としては、水単独もしくは水と塩化メチレンとの併用が好ましい。また、必要によりフロン化合物またはその他のハロゲン化炭化水素等を併用しても良い。

【0016】触媒（D）としては、ポリウレタンに通常使用される公知のもの、例えばカルボン酸の金属塩（酢酸ナトリウム、オクチル酸鉛、オクチル酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、スタナスオクトエート等）；アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属のアルコキシドもしくはフェノキシド（ナトリウムメトキシド、ナトリウムフェノキシド等）；3級アミン類（トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、N-メチルモルホリン、ジメチルアミノメチルフェノール、ビリジン等）；4級アンモニウム塩（テトラエチルヒドロキシルアンモニウム等）；並びに、スズ、アンチモン等の金属を含有する有機金属化合物（テトラフェニルスズ、トリプチルアンチモンオキサイド等）等が挙げられる。これらのうち好ましいもの

は、3級アミン類およびスズまたはアンチモンを含有するカルボン酸の金属塩もしくは有機金属化合物である。

【0017】整泡剤（E）としては、ポリウレタンに通常使用できるものが用いられ、具体例としては、日本ユニカ（株）製の「SZ-1142」、「L-520」、「L-540」、「SZ-1105」、「L-5740M」および「L-5740S」；トーレダウコーニングシリコン（株）製の「SH-190」、「SH-193」および「SRX-294A」等のジメチルシリコサン系整泡剤等が挙げられる。

【0018】必要に応じて用いられるその他添加剤（F）としては、顔料、難燃剤、フィラー等が挙げられる。

【0019】本発明における（B）、（C）、（D）および（E）の各使用量は、下記の通りである。（B）の量は、NCO指数が80～120の範囲となる量である。NCO指数が80未満の場合は硬化が遅く正常なポリウレタンスラブフォームが得られなかったり、圧縮残留ひずみ率が大きくなる等物性が低下することがあり、

20 120を超える場合はスコーチ等が生じやすくなる等の弊害が生じる。（C）の量は、（A）100重量部に対して、通常水3～8重量部および塩化メチレン0～30部、好ましくは水3～6重量部および塩化メチレン0～20重量部である。（D）の量は、（A）100重量部に対して通常0.05～5重量部、好ましくは0.1～1重量部である。（E）の量は、（A）100重量部に対して通常0～10重量部、好ましくは0～3重量部である。

【0020】

30 【発明の実施の形態】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。なお、実施例および比較例中の発泡処方欄の数値は重量部を示す。

【0021】

【実施例】

実施例1～3および比較例1～3

表1に示した発泡処方に従って、ポリウレタンスラブフォームを発泡し、一昼夜放置後ポリウレタンスラブフォームを切断して、その物性を測定した。その結果を表1に示す。

【0022】

【表1】

発泡過方 (重量部)	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
(A1-1)	100	100	100			
(A1-2)				100	100	100
(A2-1)						
(A2-2)						
(D1)	0.5	0.6	0.45	0.5	0.8	0.45
(D2)	0.1	同左	同左	同左	同左	同左
(C1)	4.5	同左	同左	同左	同左	同左
(C2)	15.0	同左	同左	同左	同左	同左
(E)	1.0	同左	0.8	1.0	1.0	0.8
(B) NCO%指數	54.8 105	同左 同左	同左 同左	同左 同左	同左 同左	同左 同左
フォーム特性						
コアー密度	16.3	16.4	16.2		15.8	
硬さ(25%-ILD)	9.3	10.9	8.3	フォーム	12.1	フォーム
反発弹性	4.2	4.2	4.2	内割れ有	3.4	内割れ有
通気性	4.2	8.1	8.1		2.1	
H縞残留率	3.1	3.8	3.5		4.2	

【0023】(使用原料の記号の説明)

- ・ポリエーテルポリオール(A1およびA2)
 - (A1-1) : グリセリンのPO単独付加物(水酸基価=5.6、POV=0.09)
 - (A1-2) : グリセリンのPO-EO(5重量%)-POブロック付加物(水酸基価=5.6、POV=0.09)
 - (A2-1) : グリセリンのPO単独付加物(水酸基価=5.6、POV=0.4)
 - (A2-2) : グリセリンのPO-EO(5重量%)-POブロック付加物(水酸基価=5.6、POV=0.5)
- ・有機ポリイソシアネート(B)

(発泡条件)

* H本ボリウレタン工業(株)製「コロネットT-80」

(TDI、NCO%=48.3)を使用

・発泡剤(C)

(C1) : 水

(C2) : 塩化メチレン

・触媒(D)

(D1) : 口東化成(株)製「ネオスタンU-28」(スタナスジオクトエート)

30 (D2) : TEDA(トリエチレンジアミン)

・整泡剤(E) : 日本ユニカ(株)製「L-540」(ジメチルシロキサン系整泡剤)

【0024】

*

BOX SIZE : 350 mm × 350 mm × 300 mm

材質 : 木村

ミキシング方法 : ハンドミキシング

ミキシング時間 : 6秒

搅拌羽回転数 : 5000回転/分

原料温度 : 25 ℃

【0025】(表1における物性欄の記号の説明) * * * * * フォーム物性の測定方法および単位を以下に示す。

コアー密度 : JIS K6401に準拠、単位は kg/m³

硬さ(25%-ILD) : JIS K6401に準拠、単位は kgf

反発弹性率 : JIS K6401に準拠、単位は%

H縞残留率 : JIS K6401に準拠、単位は%

通気性 : ダウ式エアーフローメーターにて測定(ASTM 3574)、単位は ft³/min

・ポリウレタンスラブフォーム良否判断は発泡後のポリウレタンフォームの目視観察により行った。

【0026】

50 【発明の効果】本発明の方法を用いることにより、従来

のポリエーテルポリオールを用いた方法に比べ、少量の
錫触媒の使用量で発泡安定性に優れたポリウレタンスラ*

* プフォームが得ることが可能である。

【手続補正書】

【提出口】平成8年6月3日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】該(A)としては、アルコール類、アミン類、アンモニア等のアルキレンオキシド付加物が挙げられる。アルコール類としては、例えば、2価アルコール類(エチレングリコール、プロピレングリコール、1、6-ヘキサンジオール等)；3価アルコール類(グリセリン、トリメチロールプロパン等)；4価アルコール類(ペンタエリスリトール、メチルグルコシド等)；5価アルコール類(2、2、6、6、-テトラキス(ヒドキ

シリメチル)シクロヘキサンオール等)；6価アルコール類(ソルビトール等)；8価アルコール類(ショ糖等)などが挙げられる。アミン類としては、メチルアミン、エチルアミン、アニリン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミンなどが挙げられる。アルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド(以下EOと略記)、プロピレンオキシド(以下POと略記)、1、2-、1、4-もしくは2、3-ブチレンオキシドおよびこれらの2種以上の併用が挙げられる。これらのうち好ましいものはEOおよびPOであり、併用の場合の付加形式はブロックまたはランダムのいずれでもよい。